

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89107819.8**

51 Int. Cl.⁵: **C02F 1/52, C02F 1/62**

22 Anmeldetag: **28.04.89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR IT LI NL SE

71 Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

72 Erfinder: **Adloff, Margit, Dipl.-Ing.**
Löwenberger Strasse 5
D-8500 Nürnberg(DE)
Erfinder: **Hollwedel-Grossmann, Ursula,**
Dr.rer.nat.
Fröschau 14
D-8563 Schnaittach(DE)

54 **Verfahren zum Entfernen von Kupfer aus Abwasser.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Kupfer aus Abwasser, das mindestens einen stabilen Kupferkomplex, insbesondere mindestens einen Kupferethyldiaminkomplex, enthält. Das Abwasser entstammt insbesondere einem Dampferzeugerreinigungsverfahren. Es ist vorgesehen, daß dem Abwasser mindestens eine zweiwertige Eisenverbindung, insbesondere $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugegeben wird, bis das Molverhältnis von Cu : Fe zwischen 1 : 0,1 und 1 : 0,3 beträgt. Außerdem wird mindestens ein Sulfid, insbesondere Na_2S zugegeben, bis das Molverhältnis von Cu : Sulfid zwischen 1 : 1 und 1 : 1,2 beträgt. Dann ausgefällte Stoffe werden abgetrennt.

EP 0 394 541 A1

Verfahren zum Entfernen von Kupfer aus Abwasser

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Kupfer aus Abwasser, das mindestens einen stabilen Kupferkomplex, insbesondere mindestens einen Kupferethyldiaminkomplex, enthält und insbesondere Abwasser eines Verfahrens zur Dampferzeugerreinigung ist.

Derartiges Abwasser fällt beispielsweise bei der Reinigung von Dampferzeugern an, die zumindest teilweise aus Kupfer oder aus Kupferverbindungen bestehen. Bekannte Reinigungsverfahren, beispielsweise das Verfahren nach der US-PS 4 720 306 sehen vor, daß im Dampferzeuger Ablagerungen aus Kupferverbindungen in in Wasser gelöste stabile Kupferkomplexe umgewandelt werden. Die nach dem chemischen Reinigungsprozeß verbleibende Lösung wird aus dem Dampferzeuger abgelassen und ist als Abwasser zu beseitigen.

Abwasser der Dampferzeugerreinigung enthält häufig einen Kupferethyldiaminkomplex. Dieser Komplex, aber auch andere stabile Kupferkomplexe, sollen nicht unmittelbar den vorhandenen Abwasserreinigungsanlagen zugeleitet werden.

Bisher sind Verfahren zur Entfernung von Cu^{2+} aus einer Lösung bekannt. Diese Verfahren sind auch beim Entfernen von Cu aus Komplexen anwendbar. Sie führen aber dort nur zu einem geringen Erfolg. Insbesondere stabile Kupferkomplexe, wie Kupferethyldiaminkomplexe, sind mit bekannten Verfahren nicht befriedigend aus einer Lösung zu entfernen.

Ein aus "Galvanotechnik" 68 (1977) Nr. 11, Seiten 975 bis 979 bekanntes Verfahren sieht beispielsweise die Zugabe von großen Mengen Sulfid vor. Bei Zugabe von Alkalisulfiden bei einem pH-Wert unter 5 erfolgt eine Ausfällung von Kupfersulfid. Dabei entsteht aber toxischer Schwefelwasserstoff aus dem in großem Überschuß zugegebenen, gelösten Sulfid.

Ein anderes aus dem gleichen Aufsatz bekanntes Verfahren sieht die Zugabe von Eisensulfat bei einem pH-Wert größer als 12 vor. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß etwa 150 ppm Eisen in Lösung gehen.

Mit den geschilderten bekannten Verfahren und auch mit allen anderen bekannten Verfahren, bei denen zum Teil handelsübliche Spezialprodukte eingesetzt werden, ist das Cu aus stabilen Kupferkomplexen, insbesondere aus dem Kupferethyldiaminkomplex nicht auszufällen. Darüber hinaus bleiben beim zuerst genannten bekannten Verfahren nach dem Ausfällen und Abtrennen des Kupfersulfids in der Lösung Sulfide zurück, die auf einen notwendigen Sulfidüberschuß zurückzuführen sind. Die Entfernung der verbleibenden Sulfide aus dem Abwasser erfordern einen weiteren Verfahrensschritt, z.B. Oxidation des Sulfides zu Sulfat. Beim

an zweiter Stelle genannten bekannten Verfahren verbleiben Eisenionen in der Lösung, die ebenfalls vor einer Ableitung des Abwassers in einem weiteren Verfahrensschritt entfernt werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Entfernen von Kupfer aus Abwasser anzugeben, das mit einfachen Mitteln das Entfernen von Kupfer aus stabilen Komplexen, insbesondere aus Kupferethyldiaminkomplexen in Abwasser ermöglicht. Dabei soll das Abwasser nach Fällung und Schlammbabtrennung keine neu gelösten Stoffe enthalten, die wieder entfernt werden müßten.

Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß dem Abwasser mindestens eine zweiwertige Eisenverbindung, insbesondere $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zugegeben wird, bis das Molverhältnis von Cu : Fe zwischen 1 : 0,1 und 1 : 0,3 beträgt, und mindestens ein Sulfid, insbesondere Na_2S , zugegeben wird, bis das Molverhältnis von Cu : Sulfid zwischen 1 : 1 und 1 : 1,2 beträgt und daß dann ausgefällte Stoffe abgetrennt werden.

Bedingt durch die gemäß der Erfindung vorgesehenen Molverhältnisse gelingt es, Kupfer aus stabilen Komplexen, wie z.B. aus dem sehr stabilen Kupferethyldiaminkomplex, in Abwasser zu entfernen. Dabei wird Kupfersulfid ausgefällt. In der verbleibenden Lösung ist vorteilhafterweise kein Sulfid mehr nachweisbar. Das ist darauf zurückzuführen, daß mit dem Verfahren nach der Erfindung Sulfid und auch Eisen nicht im Überschuß sondern in einem bestimmten Molverhältnis zu Kupfer eingesetzt werden. Dieses Molverhältnis genügt der Formel:

$$\text{mol Fe} + \text{mol Cu} < \text{mol Sulfid}$$

Die speziellen Molverhältnisse sind auch der Grund dafür, daß mit dem Verfahren nach der Erfindung selbst Kupfer aus stabilen Komplexen, wie Kupferethyldiaminkomplexen, weitgehend vollständig zu entfernen sind.

Beispielsweise wird für die Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung ein pH-Wert zwischen 8 und 11 eingestellt. Ein solcher pH-Wert ist notwendig, damit nicht zunächst als Eisensulfid gebundenes Eisen als Hydroxid ausfallen kann.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird insbesondere der Vorteil erzielt, daß ausschließlich mit kostengünstigen Chemikalien, wie $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Na_2S Kupfer aus stabilen Komplexen, insbesondere Kupferethyldiaminkomplexen zu entfernen ist, ohne daß das Restabwasser dann Sulfide oder sogar Schwefelwasserstoff in unzulässigen Konzentrationen enthält.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird im

Restabwasser ein Kupfergehalt unter 1 ppm erzielt, wobei der Eisengehalt des Restabwassers ebenfalls unter 1 ppm liegt und Sulfid mit Bleiazetatpapier nicht mehr nachweisbar ist.

Die notwendige Reaktionszeit, die für das Verfahren nach der Erfindung erforderlich ist, richtet sich nach der Kupferkonzentration des unbehandelten Abwassers. Bei einem Kupfergehalt von 0,5 g/l beträgt die Reaktionszeit ungefähr 15 min. Bei 3 g Cu/l sind 30 min. notwendig und bei 6 g Cu/l beträgt die Reaktionszeit 45 min.

5

10

Ansprüche

15

1. Verfahren zum Entfernen von Kupfer aus Abwasser, das mindestens einen stabilen Kupferkomplex, insbesondere mindestens einen Kupferethyldiaminkomplex, enthält und insbesondere Abwasser eines Verfahrens zur Dampferzeugerreinigung ist,

20

dadurch gekennzeichnet, daß dem Abwasser mindestens eine zweiwertige Eisenverbindung, insbesondere $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zugegeben wird, bis das Molverhältnis von Cu : Fe zwischen 1 : 0,1 und 1 : 0,3 beträgt, und mindestens ein Sulfid, insbesondere Na_2S , zugegeben wird, bis das Molverhältnis von Cu : Sulfid zwischen 1 : 1 und 1 : 1,2 beträgt und daß dann ausgefällte Stoffe abgetrennt werden.

25

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein pH-Wert zwischen 8 und 11 eingestellt wird.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 7819

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 740 331 (SYBRON CORP.) * Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 21; Spalte 6, Ansprüche 1,2; Spalte 5, Beispiele IIIA-IIIB *	1,2	C 02 F 1/52 C 02 F 1/62
X	US-A-4 102 784 (R.M. SCHLAUCH) * Spalte 1, Zeilen 8-31; Spalte 1, Zeilen 48-54; Spalte 4, Zeilen 48-68; Spalte 12, Ansprüche 1,3,7 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 02 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1989	Prüfer TEPLY J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	